

7、W 1588-02

POROUS FILM, SEPARATOR FOR BATTERY BY USING THE SAME, AND BATTERY

Patent number: JP11158304
Publication date: 1999-06-15
Inventor: MATSUSHITA KIICHIRO; HIGUCHI HIROYUKI; WANO TAKASHI; ISHIZAKI SATORU
Applicant: NITTO DENKO CORP
Classification:
- **international:** C08J9/00; H01M2/16; H01M6/16; H01M10/40
- **european:**
Application number: JP19980234740 19980820
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP11158304

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the practical and safe subject film having specific physical properties, excellent in shutdown characteristics, and capable of forming a thin film by forming a composition containing a low molecular weight polyethylene and a high melting point polymer.

SOLUTION: This film has $\leq 5 \times 10^{-5}$ cm²/sec membrane resistance measured in an organic electrolyte liquid at room temperature and $\geq 100 \times 10^{-5}$ cm²/sec membrane resistance measured in the organic electrolyte at room temperature after sealing the film for one sec under a substantial seal pressure of 5 kg/cm² within the temperature range of 100-130 deg.C. Preferably, the air permeability of the film is ≤ 400 sec/100 cc. Preferably, this film is obtained by forming a film composed of a composition comprising (A) 10-80 wt.% low molecular weight polyethylene having $\geq 50\%$ crystallinity and 500-10,000 weight average molecular weight, and (B) 90-20 wt.% polymer having a melting point ≥ 5 deg.C higher than that of the component A (a high melting point polymer), and subjecting the film to orientation to form the film into the porous one.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-158304

(43)公開日 平成11年(1999)6月15日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 8 J 9/00	C E S	C 0 8 J 9/00	C E S A
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P
6/16		6/16	Z
10/40		10/40	Z
// C 0 8 L 23/04		C 0 8 L 23/04	
審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平10-234740	(71)出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22)出願日	平成10年(1998)8月20日	(72)発明者	松下 喜一郎 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平9-258950	(72)発明者	樋口 浩之 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
(32)優先日	平9(1997)9月24日	(72)発明者	和野 隆司 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 池内 寛幸 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多孔質フィルムとそれを用いた電池用セパレータおよび電池

(57)【要約】

【課題】 シャットダウン特性に優れ、実用的で安全であり、薄膜化が可能で製造コストが安価な多孔質フィルムとそれを用いた電池用セパレータおよび電池を提供する。

【解決手段】 低分子量ポリエチレンと高密度ポリエチレンとからなる混合物を押出機を用いてフィルムに成形し、熱処理し、低温延伸し、高温延伸し、熱収縮させることにより、室温の有機電解液中で測定した膜抵抗が $5\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下であり、かつ、 $100\sim 130^\circ\text{C}$ の温度範囲で実質シール圧を $5\text{Kg}/\text{cm}^2$ として1秒間シールした後に室温の有機電解液中で測定した膜抵抗が $100\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上である多孔質フィルムを得た。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 室温の有機電解液中で測定した膜抵抗が $5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、かつ、 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ の温度範囲で実質シール圧を 5 Kg/cm^2 として1秒間シールした後に室温の有機電解液中で測定した膜抵抗が $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であることを特徴とする多孔質フィルム。

【請求項2】 通気度が $400 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ 以下である請求項1に記載の多孔質フィルム。

【請求項3】 結晶化度が50%以上であって重量平均分子量が $500 \sim 10000$ の範囲である低分子量ポリエチレンの含有量が $10 \sim 80$ 重量%であり、かつ、融点が前記低分子量ポリエチレンの融点よりも 5°C 以上高いポリマーの含有量が $90 \sim 20$ 重量%である請求項1または2に記載の多孔質フィルム。

【請求項4】 前記低分子量ポリエチレンの含有量が $15 \sim 70$ 重量%であり、かつ、前記ポリマーの含有量が $85 \sim 30$ 重量%である請求項3に記載の多孔質フィルム。

【請求項5】 前記ポリマーが、ポリエチレンまたはポリエチレンとポリプロピレンとの混合物である請求項3または4に記載の多孔質フィルム。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の多孔質フィルムを含む層を少なくとも1層含むことを特徴とする多孔質フィルム。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の多孔質フィルムを構成材料とする電池用セパレータ。

【請求項8】 電解液が非水電解液であり、正極と負極とが電池用セパレータで隔離された非水電解液電池であって、前記電池用セパレータとして請求項1～6のいずれかに記載の多孔質フィルムを使用した非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多孔質フィルムと、この多孔質フィルムを使用した電池用セパレータおよび電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器のコードレス化、ポータブル化に伴い、これらの駆動用電源として、高エネルギー密度、高起電力であり、自己放電の少ないリチウム電池が注目を集めている。電池には、通常、その正負両極間にセパレータが介在しており、前記両極間の短絡を防止している。かかるセパレータとしては、正負両極間のイオン透過性を確保するため、多数の微細孔が形成された多孔質フィルムが使用されている。

【0003】 リチウム電池またはリチウムイオン電池は、電解液として有機溶媒を用いているため、外部短絡や誤接続などにより異常電流が流れた場合、これに伴って内部温度が著しく上昇し、それを組み込んだ機器に熱

的ダメージを与える懸念がある。そこで、セパレータには、異常電流による温度上昇があった場合、所定温度で無孔質化することにより、その電気抵抗を増大させて電池反応を遮断し、過度の温度上昇を防止して安全を確保する機能が要求される。このような機能は、一般にシャットダウン (Shut-down) 機能と呼ばれ、リチウム電池などの非水電解液電池用セパレータには重要な機能である。

【0004】 そこで本発明者らは、シャットダウン特性に優れ、薄膜化が可能な電池用セパレータとしての使用に好適な多孔質フィルムとして、ポリエチレンとポリプロピレンを必須成分として含有し且つフィルムの厚み方向においてポリエチレン含有率が変化している多孔質フィルムを先に提案した (特開平7-216118号公報)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、近年では、電池の更なる高容量化および高エネルギー密度化が要求されるに伴い、更にシャットダウン開始温度を従来のよりも低い温度に設定し、電池の安全性を改善することが望まれている。

【0006】 そこで、特公平7-70309号公報、特開平7-130349号公報などにみられるように、多孔質フィルム表面に低分子量のポリエチレンをコーティングまたは付着させることにより、シャットダウン開始温度を下げる試みがなされている。しかし、このような多孔質フィルムでは、低分子量のポリエチレンをコーティングまたは付着させるため、膜厚が大きくなることや、初期の膜抵抗が高くなることなどの問題があった。一方、特開平8-20659号公報には、低分子量ポリエチレンワックスとポリエチレンを混練した多孔質フィルムが提案されている。しかし、低分子量ポリエチレンワックスの含有量が少ないために、いまだシャットダウン特性において改良すべき点があった。

【0007】 本発明は、前記従来の問題を解決するため、シャットダウン特性に優れ、実用的で安全であり、薄膜化が可能で製造コストが安価である多孔質フィルムとそれをを用いた電池用セパレータおよび電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するため、本発明の多孔質フィルムは、室温の有機電解液中で測定した膜抵抗が $5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、かつ、 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ の温度範囲で実質シール圧を 5 Kg/cm^2 として1秒間シールした後に室温の有機電解液中で測定した膜抵抗が $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であることを特徴とする。但し、前記膜抵抗 $R (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ は、前記有機電解液中に面積 $S (\text{cm}^2)$ の多孔質フィルムを浸漬した状態で前記多孔質フィルムの厚さ方向に測定した電気抵抗を $R_b (\Omega)$ 、多孔質フィルムを除いた状態で同

様に測定した前記有機電解液の電気抵抗を R_a (Ω)としたとき、 $R = (R_b - R_a) \times S$ で表される値である。

【0009】このような多孔質フィルムは、室温では十分に低い膜抵抗を示しながら、適当な温度（通常、 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ ）で急速に無孔質化して膜抵抗を増大させることができる。よって、このような多孔質フィルムを使用することにより、優れたシャットダウン特性を有する電池用セパレータを得ることができる。

【0010】前記多孔質フィルムにおいては、通気度が400秒/100cc以下であることが好ましい。但し、前記通気度はガーレー値で表されたものである。電池の特性（例えば、電池容量など）は低温条件下では劣化するが、通気性に優れた電池用セパレータを使用すれば、低温での電池特性の劣化を緩和することができる。よって、このような多孔質フィルムによれば、優れたシャットダウン特性に加え、電池の低温特性を向上させ得るという特性をも備えた電池用セパレータを得ることができる。

【0011】また、前記多孔質フィルムにおいては、空孔率が45%以上であることが好ましい。

【0012】また、前記多孔質フィルムにおいては、結晶化度が50%以上であって重量平均分子量が500～10000の範囲である低分子量ポリエチレンの含有量が10～80重量%であり、かつ、融点が前記低分子量ポリエチレンの融点よりも 5°C 以上高いポリマーの含有量が90～20重量%であることが好ましい。更には、前記低分子量ポリエチレンの含有量が15～70重量%であり、かつ、前記ポリマーの含有量が85～30重量%であることが好ましい。このような組成とすることにより、より確実に、前述したような物性を有する多孔質フィルムとすることができる。

【0013】また、前記多孔質フィルムにおいては、前記ポリマーが、重量平均分子量が30万以上であり、重量平均分子量/数平均分子量が20以上であるポリマーであることが好ましい。従来の多孔質フィルムでは、通気性を向上させようとする傾向にあるため、電池用セパレータとして電池に使用した場合、シャットダウン特性と電池の低温特性の双方を向上させることは困難であった。しかし、本発明のこの好ましい例によれば、上記したような特定のポリマーを含有させることにより、孔径の過度な増大を生じることなく、通気性の高い多孔質フィルムとすることができる。よって、より確実に、優れたシャットダウン特性を有し、かつ、低温特性にも優れた非水電解液電池用セパレータを得ることができる。

【0014】また、前記多孔質フィルムにおいては、前記ポリマーとして、ポリエチレンまたはポリエチレンとポリプロピレンとの混合物が好適に使用できる。

【0015】本発明の多孔質フィルムの別の形態は、請

求項1～5のいずれかに記載の多孔質フィルムを含む層を少なくとも1層含む多層構造の多孔質フィルムである。このような多孔質フィルムによっても、優れたシャットダウン特性を有する電池用セパレータを得ることができる。

【0016】本発明の非水電解液電池用セパレータは、本発明の多孔質フィルムを構成材料とするものである。このような非水電解液電池用セパレータは、シャットダウン特性に優れるため、安全性に優れた非水電解液電池を得ることができる。

【0017】本発明の非水電解液電池は、電解液が非水電解液であり、正極と負極とが電池用セパレータで隔離された非水電解液電池であって、前記電池用セパレータとして本発明の多孔質フィルムを使用するものである。このような非水電解液電池によれば、シャットダウン特性に優れた多孔質フィルムをセパレータとして使用しているため、安全性に優れている。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の多孔質フィルムの膜抵抗は、 $5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下、好ましくは $3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である。膜抵抗が $5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ を超えると、電池用セパレータとして使用した場合、十分なイオン透過性を確保することができない。

【0019】また、本発明の多孔質フィルムの膜抵抗は、 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ の温度範囲で実質シール圧を 5 kg/cm^2 として1秒間の加熱加圧処理を施すことにより、 $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上に増大する。すなわち、前記処理後の膜抵抗が、前記処理前の膜抵抗の20倍以上となる。この前記加熱加圧処理後の膜抵抗が $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 未満であると、電池用セパレータとして使用した場合に十分なシャットダウン特性を実現することができない。

【0020】また、本発明の多孔質フィルムの通気度は、好ましくは400秒/100cc以下である。通気度が400秒/100ccを超えると、電池用セパレータとして使用した場合、電池の低温特性を向上させることが困難となる。下限は特に限定するものではないが、十分な膜強度を確保するため、10秒/100cc以上であることが好ましい。また本発明の空孔率は、好ましくは45%以上である。

【0021】本発明の多孔質フィルムは、前述したような特定の物性を有するものであり、好ましくは、低分子量ポリエチレンと、融点が前記低分子量ポリエチレンよりも高いポリマー（以下、「高融点ポリマー」とする。）を含む。

【0022】前記低分子量ポリエチレンの重量平均分子量は、500～10000、好ましくは1000～5000の範囲である。重量平均分子量が500未満では細孔の形成が困難となるおそれがあり、重量平均分子量が10000を超えると融点が高くなるため、多孔質フィ

ルムのシャットダウン開始温度を好適なものに設定することが困難となるからである。なお、前記低分子量ポリエチレンの融点は、100～130℃の範囲であることが好ましい。

【0023】また、前記低分子量ポリエチレンの結晶化度は、50%以上、好ましくは55%以上である。結晶化度が50%未満であると、多孔質化が困難となるため、その含有量を前述したような範囲まで増大させることが困難となるからである。

【0024】前記高融点ポリマーは、その融点が、前記低分子量ポリエチレンの融点よりも5℃以上高い温度、好ましくは前記低分子量ポリエチレンの融点よりも10℃以上高い温度であるポリマーである。前記高融点ポリマーとしては、結晶性を有する熱可塑性ポリマーであれば特に限定されるものではなく、例えば、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、4-メチルペンテン-1およびこれらの共重合体などのポリオレフィン、ポリアセタール、ポリメチレンスルフィド、ポリエチレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミド（例えば、ナイロン6、ナイロン66）、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート）などを使用し得る。特に好ましい高融点ポリマーは、ポリエチレンおよびポリプロピレンである。また、前記高融点ポリマーとして二種以上のポリマーを併用することもできる。

【0025】前記高融点ポリマーは、重量平均分子量が30万以上であることが好ましい。重量平均分子量が30万未満であると、多孔質フィルムの通気性を向上させようとした場合に、孔径の過度な増大を招くおそれがあるからである。重量平均分子量の上限については、前記低分子量ポリエチレンとの混合物をフィルム成形し得るような範囲であれば特に限定するものではないが、例えば、前記高融点ポリマーが高密度ポリエチレンである場合は50万未満、前記高融点ポリマーがポリプロピレンである場合は100万未満であることが好ましい。また、前記高融点ポリマーは、数平均分子量（Mn）に対する重量平均分子量（Mw）の比（Mw/Mn）が20以上であることが好ましい。Mw/Mnが20未満であると、多孔質フィルムの通気性を向上させようとした場合に、孔径の過度な増大を招くおそれがあるからである。

【0026】本発明の多孔質フィルムには、前記低分子量ポリエチレンおよび前記高融点ポリマーに加えて、必要に応じて、一種類またはそれ以上の添加剤を含有してもよい。添加剤としては、界面活性剤、老化防止剤、可塑剤、難燃剤、着色剤などが挙げられる。なお、添加剤の含有量は、多孔質フィルムの特性に支障をきたさない範囲であれば特に限定するものではない。

【0027】また、本発明の多孔質フィルムの別の形態

は、多層構造を有する多孔質膜であって、好ましくは前述したような前記低分子量ポリエチレンと前記高融点ポリマーとを含む層を少なくとも一層含むものである。この多層構造の多孔質フィルムにおいて、その積層数および積層構造については特に限定するものではない。例えば、前記低分子量ポリエチレンと前記高融点ポリマーとを含む多孔質フィルムであって低分子量ポリエチレンの含有量が異なる複数の多孔質フィルムが積層した構造、前記低分子量ポリエチレンと前記高融点ポリマーとを含む多孔質フィルムと、前記高融点ポリマーを主成分とする多孔質フィルムとが積層した構造などが挙げられる。

【0028】次に、本発明の多孔質フィルムの製造方法の一例を説明する。本発明の多孔質フィルムは、前記低分子量ポリエチレンと前記高融点ポリマーとを含む組成物からなるフィルムを成形し、このフィルムを延伸多孔質化することにより作製できる。また、多層構造の多孔質フィルムは、前記低分子量ポリエチレンと前記高融点ポリマーとを含有する層を含む多層構造のフィルムを成形し、このフィルムを延伸多孔質化することにより作製できる。

【0029】まず、前記低分子量ポリエチレンと前記高融点ポリマーとを2軸押出機により混練し、ペレット化する。次いで、この混合樹脂を単軸押出機にてフィルム状に成形する。また、場合によっては、2軸押出機の先にギヤポンプを取りつけてフィルム状に成形してもよい。

【0030】多層構造の多孔質フィルムを作製する場合は、前記混合樹脂からなる層を少なくとも1層含む多層フィルムを成形する。多層フィルムの成形方法としては、例えば、多層押出機により各層を同時に押し出す方法、前記混合樹脂のフィルムを成形した後、このフィルム上に他の層を構成する樹脂を押し出す方法（または、他の層を構成する樹脂のフィルムを成形した後、このフィルム上に前記混合樹脂を押し出す方法）、各層を別々にフィルム状に成形した後、これらのフィルムを熱融着する方法等が挙げられる。

【0031】前記フィルムには、必要に応じて熱処理を施すことができる。この熱処理は、フィルムの結晶性の向上などを目的として行われるものである。

【0032】熱処理の方法は特に限定されるものではなく、例えば、加熱されたロールや金属板にフィルムを接触させる方法、フィルムを空気中や不活性ガス中で加熱する方法、フィルムを芯体上にロール状に巻き取った状態で気相中や媒体で加熱する方法などを採用することができる。なお、加熱されたロールや金属板にフィルムを接触させる場合や、フィルムを空気中や不活性ガス中で加熱する場合、フィルムをキャリアフィルムで挟んだ状態で熱処理を実施してもよい。また、フィルムを芯体上にロール状に巻き取った状態で気相中や媒体中で加熱する場合には、ブロッキング防止のため、フィルムを芯

体上にロール状に巻き取る際にフィルムに離型性シートを重ね合わせることができる。キャリアフィルムおよび離型性シートは、融点が熱処理温度よりも高く、熱処理後にフィルムから剥離することができるものであれば特に限定されるものではない。

【0033】熱処理の温度および時間は、熱処理の方法などに応じて適宜設定されるが、通常、温度は80～165℃程度、時間は2秒～50時間程度である。また、前記熱処理方法や熱処理温度を組み合わせてもよい。

【0034】熱処理を施したフィルムを延伸により多孔質化する。延伸方法は、特に限定するものではないが、以下に説明するように、低温で延伸した後、高温で延伸する二段延伸法を適用することが好ましい。

【0035】まず、低温でフィルムを1軸方向に延伸する（以下、「低温延伸」という。）。延伸温度は、通常、-20～60℃である。-20℃未満では延伸中にフィルムの破断が生じるおそれがあり、60℃を超えると多孔質化が困難になるからである。なお、低温延伸は、従来慣用のロール式延伸、テンター式延伸などによって実施することができる。

【0036】低温延伸における延伸率は、特に限定するものではないが、通常、20～400%、好ましくは30～200%とする。なお、この延伸率（ M_1 ）は下記式（数1）によって算出される値である。下記式（数1）において、 L_0 は低温延伸前のフィルム寸法、 L_1 は低温延伸後のフィルム寸法である。

【0037】

$$【数1】 M_1 (\%) = (L_1 - L_0) / L_0 \times 100$$

【0038】次に、低温延伸後の多孔質フィルムを、高温で1軸または2軸方向に延伸する（以下、「高温延伸」という。）。延伸温度は、通常、60℃～前記高融点ポリマーの融点の範囲である。なお、高温延伸は、低温延伸と同様に、従来慣用のロール式延伸、テンター式延伸などによって実施することができる。

【0039】高温延伸の延伸率は、特に限定するものではないが、通常、10～500%程度である。この延伸率（ M_2 ）は下記式（数2）により算出される値である。なお、（数2）における L_2 は高温延伸後のフィルム寸法、 L_1 は低温延伸後のフィルム寸法（すなわち、高温延伸前のフィルム寸法）である。

【0040】

$$【数2】 M_2 (\%) = (L_2 - L_1) / L_1 \times 100$$

【0041】上記のような二段延伸法により、多孔質フィルムが得られる。この多孔質フィルムには、多孔質フィルムに残留する応力を低減し、多孔質フィルムの寸法安定性を向上させるため、ヒートセット処理を施すことが好ましい。ヒートセット処理の方法としては、多孔質フィルムを加熱されたロールに接触させる方法、多孔質フィルムを空気中や不活性ガス中で加熱する方法、多孔質フィルムを芯体上にロール状に巻き取った状態で気相

中や媒体中で加熱する方法などを採用することができる。処理温度は、通常、延伸温度～前記高融点ポリマーの融点の範囲である。ヒートセット処理は、多孔質フィルムを加熱されたロールに接触させる方法や多孔質フィルムを空気中や不活性ガス中で加熱する方法を採用する場合は、多孔質フィルムの寸法が5～40%減少する程度まで実施することができる。また、多孔質フィルムを芯体上にロール状に巻き取った状態で気相中や媒体中で加熱する場合は、多孔質フィルムを定長で巻き取った状態で加熱することができる。また、ヒートセット方法やヒートセット温度は、前述した方法および温度を組み合わせてもよい。

【0042】本発明の多孔質フィルムは、非水電解液電池用セパレータとしての使用に好適である。また、本発明の多孔質フィルムは、非水電解液電池用セパレータの他、分離膜、建築用通気性フィルム、衣料用通気性フィルム等幅広い用途に適用できる。

【0043】本発明の非水電解液電池用セパレータは、前述したような本発明の多孔質フィルムを構成材料とするものである。このセパレータは、本発明の多孔質フィルムに加えて、不織布などの支持材を含んでいてもよい。このセパレータは、優れたシャットダウン特性を有し、好ましくは、100～130℃の領域内の特定温度での抵抗値が、室温での抵抗値の数十倍～数千倍以上に急増する。また、耐熱温度も高く、好ましくは、シャットダウン開始温度より25℃高い温度までその形状を維持することができる。

【0044】また、本発明の非水電解液電池は、前述したような本発明の多孔質フィルムを構成材料とするものである。以下、この非水電解液電池の構成の一例を説明する。

【0045】まず、帯状の正極と負極とを、本発明の多孔質フィルムを構成材料とするセパレータを介して積層捲回して電極体とする。この電極体を電解液と共に電池缶に収納し、その他必要な部材を適宜配することにより電池を得る。

【0046】この電池の正極活物質としては、(CF)_n、で示されるフッ化黒鉛、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 V_2O_5 、 CuO 、 Ag_2CrO_4 などの金属酸化物、 TiS 、 CuS などの硫化物などが用いられる。特に高電圧、高エネルギー密度が得られ、サイクル特性に優れることから $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ が好適に用いられる。一方、負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、カーボンやグラファイトなどのリチウムイオンを吸蔵または吸着する能力を有する炭素材料、あるいはリチウムイオンをドーピングしたポリアセチレンやポリピロールなどの導電性高分子などが用いられ、単位体積当たりのエネルギー密度が大きい点から、炭素材料が好適に用いられる。これら正・負極活物質を各々ステンレス鋼製網などの集電体を芯材

として成形することで帯状の正極および負極とする。

【0047】また、電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、γ-ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどの単独または2種類以上の混合溶媒に、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 などを電解質として溶解した有機電解液が使用できる。

【0048】

【実施例】以下、実施例および比較例を用いて、本発明を更に具体的に説明する。下記の実施例、比較例における測定方法は次の通りである。

【0049】(1) 重量平均分子量

ゲル浸透クロマトグラフ(ウォーターズ(Water)社製、GPC-150C)により、溶媒としてo-ジクロロベンゼンを用いて、135℃で測定した。なお、カラムはShodex KF-80M(昭和電工社製)を用い、データ処理にはTRC社製データ処理システムを用いた。また、分子量は、ポリスチレンを基準として算出した。

【0050】(2) 密度

ASTM D 1505に準じて測定した。単位は(g/cm^3)である。

【0051】(3) 結晶化度

結晶化度は、示差走査熱量測定(DSC)にて求めた。試料を180℃まで10℃/分で昇温させた後、次に50℃まで10℃/分で降温させた。再度、180℃まで10℃/分で昇温させた時の融解熱量を求め、下記式(数3)により結晶化度を求めた。なお、融解熱量の測定は、マックスサイエンス社製DSC3100を使用して行った。

【0052】

【数3】結晶化度(%) = 測定で得られた融解熱量/結晶化度100%ポリエチレンの融解熱量($237 \text{ mJ}/\text{mg}$) $\times 100$

【0053】(4) 初期膜抵抗

多孔質フィルムを電気抵抗測定用セルに固定した。この多孔質フィルムを電解液中に浸漬した状態で、セルに接続したLCRメータ(ヒューレット パッカード(Hewlett Packard)社製 4262A)により10KHzの交流電気抵抗を測定した。なお、電解液としてはプロピレンカーボネートとジメトキシエタンを同重量ずつ混合し、これに過塩素酸リチウムを1mol/リットルの濃度になるように溶解させたものを使用した。また、ブランクとして、電解液中に多孔質フィルムを浸漬しないこと以外は上記測定と同様にして、電解液のみの電気抵抗を測定した。測定結果をもとに、下記式(数4)により膜抵抗 $R(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ を算出した。但し、(数4)式の R_a は電解液(液温20℃)の電気抵抗(Ω)、 R_b は電解液中に多孔質フィルムを浸漬した状態で測定した電気抵抗(Ω)、 S は多孔質フィルムの面積(cm^2)であ

る。

【0054】

【数4】 $R(\Omega \cdot \text{cm}^2) = (R_b - R_a) \times S$

【0055】なお、ここで使用した電気抵抗測定用セルは若干の漏れ電流があるため、無孔フィルムにおいても最大で1000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 程度の電気抵抗しか測定できないものである。

【0056】(5) シャットダウン特性評価

多孔質フィルムを1辺が50mm程度の正方形に切り取り、これを治具(金属製のSUS板に30mm \times 30mmの板木表紙を両面テープで貼り付けて作製したもの)に、しわが入らないように4辺を固定してサンプルを作製した。このサンプルを、ヒートシーラにより、温度130℃、面圧5Kg/ cm^2 で1秒間加熱加圧処理した。加熱加圧処理した後、多孔質フィルムを治具より剝離して適当な大きさに切り取り、その膜抵抗を先に述べた初期膜抵抗の測定方法と同様の操作により測定した。

【0057】(6) 通気度(ガーレー値)

JIS K 8117に準じて、空気10ccが面積642mm 2 の多孔質フィルムを透過するのに要した時間を測定し、この測定値を10倍して求めた。測定には、安田精機製作所製ガーレー式デンソメーターNo. 323-Autoを用いた。

【0058】(7) 電池の低温特性評価

作製した電池を、25℃の温度条件下で0.6mA/ cm^2 の電流密度で5回の予備充放電を行った。次に、3.2mA/ cm^2 の電流密度で充電した後、電池を-10℃のインキュベーターに入れ、1時間後に3.2mA/ cm^2 の電流密度で放電し、放電終了までに取り出せる電気量(すなわち電池容量)を測定した。なお、充電は4.1Vになった時点で定電圧充電に切り替えることとし、充電時間は予備充放電においては5時間、通常の充電においては1時間とした。また、放電は3.0Vになった時点で停止させることとした。充電終了から放電開始までの時間、および、放電終了から充電開始までの時間はともに1時間とした。

【0059】(実施例1) 結晶化度86%、分子量2000の低分子量ポリエチレン20重量%と、重量平均分子量35万、密度0.963g/ cm^3 の高密度ポリエチレン80重量%との混合物を、Tダイ押出機を用いて、ダイス温度200℃、冷却ロール温度80℃で、厚さ約35 μm のフィルムに成形した。このフィルムに、110℃の乾燥器内で24時間の熱処理を施した。熱処理後、ロール延伸機にて、延伸率が50%になるように低温延伸し、更に110℃にて同方向に延伸率が110%になるように高温延伸した。そして、延伸後、温度110℃において延伸方向の10%収縮(高温延伸後の寸法を基準とする。)させることにより、膜厚27 μm 、ガーレー値500秒/100ccの白色の多孔質フィルムを得た。得られた多孔質フィルムの特性を表1に示

す。

【0060】(実施例2) 結晶化度57%、分子量1000の低分子量ポリエチレンを使用した以外は、実施例1と同様にして多孔質フィルムを作製した。この多孔質フィルムの特性を表1に示す。

【0061】(実施例3) 結晶化度86%、重量平均分子量2000の低分子量ポリエチレン40重量%と、重量平均分子量35万、密度0.963g/cm³の高密度ポリエチレン60重量%との混合樹脂層を外層とし、重量平均分子量35万、密度0.963g/cm³の高密度ポリエチレン100重量%の層を内層とした3層構造のフィルムを、多層押出機にて押出形成した。後の工程は実施例1と同様に熱処理、低温延伸、高温延伸、ヒートセットを順次行って、膜厚27μmの白色の多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムの特性を表1に示す。

【0062】(実施例4) 結晶化度86%、分子量2000の低分子量ポリエチレン40重量%と、重量平均分子量35万、密度0.963g/cm³の高密度ポリエチレン20重量%と、重量平均分子量35万、密度0.91g/cm³のポリプロピレン40重量%との混合樹脂層を外層とし、重量平均分子量35万、密度0.963g/cm³の高密度ポリエチレン100重量%の層を内層とした3層構造のフィルムを、多層押出機にて押出形成した。後の工程は実施例1と同様に熱処理、低温延伸、高温延伸、ヒートセットを順次行って、厚み27μmの白色の多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムの特性を表1に示す。

【0063】(比較例1) 重量平均分子量35万、密度0.963g/cm³の高密度ポリエチレン100重量%からなるフィルムを成形した。後の工程は実施例1と同様に熱処理、低温延伸、高温延伸、ヒートセットを順次行って、厚み27μmの白色の多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムの特性を表1に示す。

【0064】(比較例2) 特開平8-20659号公報の実施例2と同様に、結晶化度86%、分子量2000の低分子量ポリエチレン8重量部と、メルトインデックス1.1、密度0.954g/cm³の高密度ポリエチレン100重量部とからなる混合物を、Tダイ押出機を用いて、ダイス温度170℃、チルロール温度80℃で、ドラフト比100で厚さ約35μmのフィルムに成形した。このフィルムを、110℃の乾燥機内に24時間入れ熱処理を行った。熱処理後、ロール延伸機にて、延伸率が50%になるように冷延伸し、更に110℃にて同方向に延伸率が110%になるように高温延伸した。延伸後、多孔質フィルムを、延伸状態を保ったまま、115℃で5分間熱固定を行い、ガーレー値500秒/100ccの白色の多孔質フィルムを得た。得られた多孔質フィルムの特性を表1に示す。

【0065】(比較例3) 結晶化度47%、分子量20

00の低分子量ポリエチレンを使用した以外は実施例1と同様にして多孔質フィルムを作製した。この多孔質フィルムの特性を表1に示す。

【0066】

【表1】

実験番号	初期膜抵抗 (Ω・cm ²)	加熱処理後の膜抵抗 (Ω・cm ²)
実施例1	3	150
実施例2	3	300
実施例3	2	500
実施例4	3	500
比較例1	3	50
比較例2	3	60
比較例3	11	500

【0067】表1に示すように、本発明の実施例の多孔質フィルムは、室温の有機電解液中で測定した膜抵抗が5Ω・cm²以下であり、十分なイオン透過性を確保している。なおかつ、100~130℃の温度範囲で実質シール圧を5Kg/cm²として1秒間シールした後に室温の有機電解液中で測定した膜抵抗が100Ω・cm²以上であり、シャットダウン特性に優れることが確認できた。

【0068】(実施例5) 結晶化度86%、分子量2000の低分子量ポリエチレン20重量%と、重量平均分子量37万、Mw/Mn=22、密度0.958g/cm³の高密度ポリエチレン80重量%との混合物を2軸押出機によって熔融混練した後、ペレット化した。この混合樹脂層を外層とし、重量平均分子量35万、密度0.963g/cm³の高密度ポリエチレン100重量%の層を内層とした3層構造のフィルムを、多層押出機にて、ダイス温度200℃、冷却ロール温度80℃で作製した。なお、このフィルムの膜厚は約37μmであった。次に、フィルムに110℃の乾燥器内で24時間の熱処理を施した。熱処理後のフィルムを、ロール延伸機にて、延伸率が60%になるように低温延伸し、更に110℃にて同方向に延伸率が170%になるように高温延伸した。延伸後、温度115℃において延伸方向の15%収縮(高温延伸後の寸法を基準とする。)させ、膜厚27μmの白色の多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムの特性を表2に示す。

【0069】また、得られた多孔質フィルムをセバレータとして使用して、以下の要領でコイン型電池を作製した。正極活物質としてのコバルト酸リチウムと、導電剤としての炭素粉末と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、n-メチル-2-ピロリドンに加えてスラリーを調製し、このスラリーを厚さ25μmのアルミニウム箔の片面に塗布した。このアルミニウム箔を100℃で乾燥し、ロールプレスで圧着した後、ポンチで直径16mmの大きさに打ち抜いて正極を作製した。次に、負極活物質としての黒鉛と、結着剤としてのポリフッ化ビ

ニリデンとを、*n*-メチル-2-ピロリドンに加えてスラリーを調製し、このスラリーを厚さ25 μ mの銅箔の片面に塗布した。この銅箔を100℃で乾燥し、ロールプレスで圧着した後、ポンチで直径15mmの大きさに打ち抜いて負極を作製した。作製した正極と負極とを多孔質フィルムを介して積層し、電解液とともに電池缶に収納してコイン型電池とした。電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウムを1Mの濃度となるように溶解させたものを使用した。得られた電池の低温特性を評価した結果を表2に示す。

【0070】(実施例6) 延伸前のフィルムに、95℃の乾燥器内で24時間の熱処理を施すこと以外は、実施例1と同様にして、膜厚25 μ mの白色の多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムの特性を表2に示す。また、この多孔質フィルムを使用し、実施例5と同様にしてコイン型電池を作製し、その低温特性を評価した。結果を表2に示す。

【0071】(比較例4) 結晶化度86%、分子量2000の低分子量ポリエチレン20重量%と、重量平均分子量15万、 $M_w/M_n=20$ 、密度0.959g/cm³の高密度ポリエチレン80重量%との混合物を2軸押出機によって溶融混練した後、ペレット化した。この混合樹脂層を外層とし、重量平均分子量35万、密度0.963g/cm³の高密度ポリエチレン100重量%の層を内層とした3層構造のフィルムを、多層押出機にて、ダイス温度200℃、冷却ロール温度80℃で作

製した。なお、このフィルムの膜厚は約37 μ mであった。後の工程は実施例1と同様に熱処理、低温延伸、高温延伸、ヒートセットを順次行って、膜厚27 μ mの白色の多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムの特性を表2に示す。また、この多孔質フィルムを使用し、実施例5と同様にしてコイン型電池を作製し、その低温特性を評価した。結果を表2に示す。

【0072】(比較例5) 結晶化度86%、分子量2000の低分子量ポリエチレン20重量%と、重量平均分子量35万、 $M_w/M_n=15$ 、密度0.960g/cm³の高密度ポリエチレン80重量%との混合物を2軸押出機によって溶融混練した後、ペレット化した。この混合樹脂層を外層とし、重量平均分子量35万、密度0.963g/cm³の高密度ポリエチレン100重量%の層を内層とした3層構造のフィルムを、多層押出機にて、ダイス温度200℃、冷却ロール温度80℃で作製した。なお、このフィルムの膜厚は、約37 μ mであった。このフィルムに、95℃の乾燥器内で24時間の熱処理を施した。熱処理後のフィルムを、実施例1と同様に低温延伸、高温延伸、ヒートセットを順次行って、膜厚27 μ mの白色の多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムの特性を表2に示す。また、この多孔質フィルムを使用し、実施例5と同様にしてコイン型電池を作製し、その低温特性を評価した。結果を表2に示す。

【0073】

【表2】

実験番号	初期膜抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	加熱処理後の膜抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	通気度 ($\text{g}/100\text{cc}$)	空孔率 (%)	低温での電池容量 (mAh)
実施例5	3	600	300	51	1.58
実施例6	3	600	700	44	1.13
比較例4	3	50	200	52	1.68
比較例5	3	70	200	52	1.65

【0074】表2に示すように、本発明の実施例の多孔質フィルムは、室温の有機電解液中で測定した膜抵抗が5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、かつ、100～130℃の温度範囲で実質シール圧を5Kg/cm²として1秒間シールした後に室温の有機電解液中で測定した膜抵抗が100 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であることから、シャットダウン特性に優れることが確認できた。更に、本発明の好ましい形態である、ガーレー値で表される通気度が400秒/100cc以下の多孔質フィルムによれば、これをセパレータとして使用した電池の低温特性を向上させることができることが確認できた。

【0075】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の多孔質フィルムは、室温の有機電解液中で測定した膜抵抗を5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下とし、かつ、100～130℃の温度範囲で実質シール圧を5Kg/cm²として1秒間シールした後に室温の有機電解液中で測定した膜抵抗を100 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上とすることにより、シャットダウン特性に優れ、実用的で安全であり、薄膜化が可能で製造コストが安価な多孔質フィルムとそれを用いた電池用セパレータおよび電池を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 L 23/10

識別記号

F I

C 0 8 L 23/10

(72)発明者 石崎 哲

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox